

富山大学水素同位体科学研究センター研究報告31：7－14，2011.

## 論文

### 多角バレルスパッタリング法により調製した Pd/ZnO 触媒の メタノール水蒸気改質反応特性

團野 雅斗、松原 圭佑、井上 光浩、阿部 孝之

富山大学水素同位体科学研究センター  
〒930-8555 富山市五福 3190

### Methanol Steam Reforming Using Pd/ZnO Catalyst Prepared by the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Masato Danno, Keisuke Matsubara, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe

Hydrogen isotope research center, University of Toyama  
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

(Received December 13, 2011; accepted March 9, 2012)

#### Abstract

A Pd/ZnO sample prepared by the polygonal barrel-sputtering method was tested for the performance in methanol steam reforming in comparison with a similar sample from a conventional wet process. Transmission electron microscopy (TEM) showed that sputtering produced smaller and more uniformly sized Pd nano-particles than the wet process. Steam reforming of methanol was conducted by supplying a gaseous mixture of methanol + H<sub>2</sub>O + Ar. In the experiment with the polygonal barrel-sputtering method, H<sub>2</sub> generation started at a lower temperature (80 °C) than that for the wet process (100 °C). In addition, H<sub>2</sub>O was scarcely consumed at both of the samples when H<sub>2</sub> was generated at < 100 °C. These results suggested that the sputtering preparation allowed direct decomposition of methanol to occur easily at less than 100 °C, as supported by the observed relationship between the CO/CO<sub>2</sub> generation ratio and the reaction temperature. It should be noted that the smaller Pd particle sizes for the sputtering method were maintained at reaction temperatures up to 150 °C.

## 1. 緒言

水素は、地球温暖化の主要因とされる二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の排出量削減に有効なエネルギー源である。現在、水素は化石燃料を水蒸気改質することで主に製造されている。このうち、水蒸気改質に広く用いられているメタノールは貯蔵や運搬が容易であり、比較的低エネルギーで水素を取り出せるという利点を有する。

これまで、金属酸化物粉末に Cu、Pd 等の金属ナノ粒子を担持した触媒のメタノール水蒸気改質性能が評価されている[1-5]。これらの触媒は、一般的に含浸法に代表されるウェット法で調製されている。しかし、この方法では含浸された前駆体を加熱分解する際、粒子の成長や凝集が起こる[6]。これは反応サイト数の減少に繋がり、非効率なメタノール改質反応を招く。

上記したウェット法の問題を解決するためには、加熱工程が不要な触媒調製法が必要である。そこで我々は、富山大学水素同位体科学研究センターで開発された「多角バレルスパッタリング法[7-12]」に注目した。この方法は、スパッタリング手法を基にした乾式の微粒子表面修飾法である。そのため、前駆体を使用せず、金属ナノ粒子を微粒子表面に室温で担持できる。この利点に伴い、本法で担持された金属ナノ粒子の粒径は微細、且つ均一で粒子の凝集も起こらない[9-12]。これらの特性は、メタノール水蒸気改質反応サイト数の増加に繋がる。さらに最近、多角バレルスパッタリング法で調製された触媒を  $\text{CO}_2$  のメタン化反応に用いると、反応温度が  $400^\circ\text{C}$  から  $160^\circ\text{C}$  に低下することが報告された[11]。この特性がメタノール水蒸気改質反応でも発現すれば、現状の改質温度 ( $200^\circ\text{C}$  以上[1-3]) の低温化も期待できる。

そこで、本研究では、多角バレルスパッタリング法を用いてメタノール水蒸気改質触媒の一つである Pd 担持 ZnO 触媒 (Pd/ZnO) [1,3,4] を調製し、その物性と触媒性能を従来法と比較した。

## 2. 実験

### 2.1 試料の調製

Pd/ZnO 試料は、ZnO 粉末 (平均粒径 70 nm、ハクスイテック) を担体に用いて調製した。ZnO 粉末は水分による粒子の凝集を防ぐために、使用前に  $180^\circ\text{C}$  で乾燥した[10,12]。多角バレルスパッタリング法による試料の調製は、Pd 板 (50 mm × 100 mm) をターゲットに用いて以下に行った[7-12]。3.0 g の ZnO 粉末を導入した 8 角バレルを真空チャンバーに設置し、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いて真空排気した。圧力が  $8 \times 10^{-4}$  Pa 以下に達した後、Ar ガス (純度: 99.999 %) をチャンバー内に導入し、RF 出力: 100 W、Ar ガス圧: 0.8 Pa、室温の条件で 35 分間スパッタリングを行った。この時、ZnO 粉末を導入した 8 角バレルは、振幅:  $75^\circ$ 、周期: 14.6 秒/回で振り子動作させた。この操作により、ZnO 粉末は撹拌されるだけでなく、二次粒子から一次粒子への粉砕も起こる。スパッタリング後、 $\text{N}_2$  ガス (純度: 99.99 %) を真空チャンバー内に導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。なお、この試料の Pd 担持量は、後に述べる誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) により 2.0 wt.% と求まった。以降は、本試料を (BS)-Pd/ZnO と表記する。

(BS)-Pd/ZnO 試料と同等の Pd 担持量を有する参照試料は含浸法で調製した[3]。この方法では、まず、水に溶かした 0.145 g の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (関東化学) をスクリー瓶内で ZnO 粉末と撹拌するこ

とで均一に混合した。110℃で一晩乾燥後、試料を粉碎し、空気流通下において 500℃、3 時間の条件で焼成を行った。この焼成試料を反応管に充填し、400℃の温度で 1 時間水素還元処理した。得られた参照試料の Pd 担持量は 2.0 wt.%であった。以降は、本参照試料を(IW)-Pd/ZnO と表記する。

## 2.2 調製試料の物性評価

調製試料の Pd 担持量は試料中の Pd を濃硝酸に溶解し、その希釈溶液を ICP-AES (Optima 7300DV、PerkinElmer) で分析することで求めた。調製試料の微視的な物性は、透過電子顕微鏡 (TEM: JEM-2100、JEOL) を用いて評価した。TEM 測定は高圧電源電圧を 200 kV に設定し、300,000 倍の倍率で行った。なお、Pd 粒子の粒径分布は、TEM 像から任意に選別した 100 個以上の粒子の粒径を見積もることで作成した。

## 2.3 メタノール水蒸気改質性能評価

メタノール水蒸気反応は、ステンレス製反応管 (内径: 4.35 mm) を用いて常圧固定床流通式で以下のように行った[3]。まず、系内の残留物を除くために、リボンヒーターを用いて 0.4 g の Pd/ZnO 試料を充填した反応管を Ar ガスを流しながら 80℃まで加熱した。続いて、Ar ガスをメタノールと水のバブラーに通気し、メタノール水蒸気改質反応を行った (ガス流量比  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar} = 8.4:12:30 \text{ ml/min}$ )。この時、反応管以外のガス流路はリボンヒーターを巻いて 120℃に保温した。30 分後、反応生成物を TCD ガスクロマトグラフ (GC-8A、島津製作所) で分析した。この分析では、 $\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CO}$  分析用に Activated carbon (内径: 3 mm、長さ: 2 m、島津製作所)、 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  用に GaskuroPack 54 (内径: 3 mm、長さ: 3 m、島津製作所) をカラムとして使用し、カラム温度と検出器温度は、それぞれ 150℃、170℃に設定した。また、キャリアガスに用いた Ar ガスは 50 ml/min で流通した。なお、上記したメタノール水蒸気反応と反応生成物分析は、反応管温度を 20℃ずつ上げ、メタノール転化率が 100% に達するまで行った。

## 3. 結果

### 3.1 Pd/ZnO の物性評価

調製した Pd/ZnO 試料の微視的物性を評価するために、TEM 測定を行った。図 1(I)は、(A) (BS)-Pd/ZnO、(B) (IW)-Pd/ZnO の典型的な TEM 像を示す。いずれの試料にも灰色で表される ZnO 担体上に Pd ナノ粒子が認められる。しかし、図 1(II)に示す

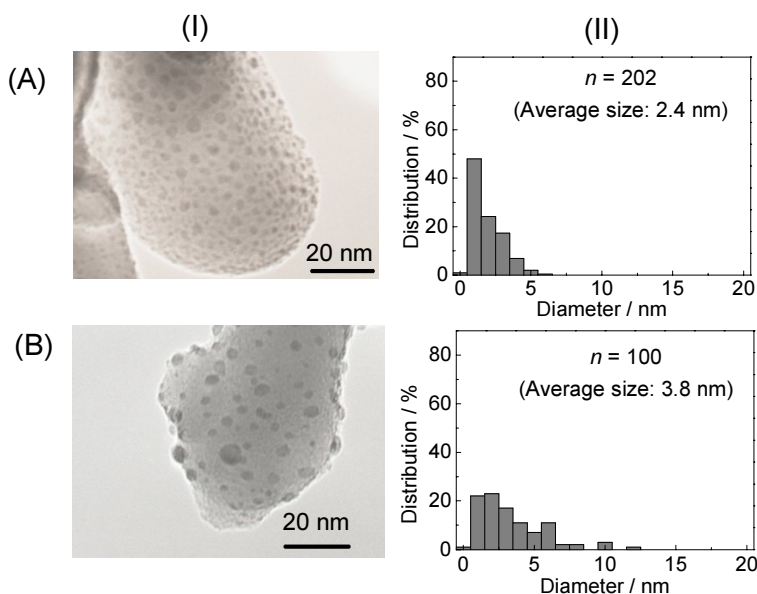


Figure 1 (I) Typical TEM images and (II) particle size distribution of (A) (BS)-Pd/ZnO and (B) (IW)-Pd/ZnO ([n]: number of particle counts).

Pd の粒径分布を見ると、(BS)-Pd/ZnO の粒子は約 1～6 nm に分布しているのに対し、(IW)-Pd/ZnO の分布は約 1～12 nm と幅広い。また、(BS)-Pd/ZnO の平均粒径は 2.4 nm であり、(IW)-Pd/ZnO (3.8 nm) の約 2/3 倍である。これらの結果から、室温で調製可能な多角バレルスパッタリング法は、均一、且つ微細な Pd ナノ粒子を高分散担持できる手法であることがわかる。

### 3.2 メタノール水蒸気改質反応

メタノール水蒸気改質は主に(1)式に従って起こる[2-5]。また、メタノール直接分解反応(2)が起こり、温度の上昇に伴って(3)式が後続する反応経路も報告されている[3]。



これらの反応式を基に、CH<sub>3</sub>OH 転換率をメタノール水蒸気改質反応で得られたガスクロマトグラフデータと(4)式から求めた。

$$\text{CH}_3\text{OH 転換率 (\%)} = (\text{CH}_3\text{OH 消費モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (4)$$

得られた CH<sub>3</sub>OH の転換率と反応温度の関係を図 2(A)に示す。この図に示す CH<sub>3</sub>OH 転化率は、いずれの温度においても(BS)-Pd/ZnO の方が大きい。また、(BS)-Pd/ZnO において転化率が 100%に到達する温度は 260℃であり、(IW)-Pd/ZnO で得られた 280℃より 20℃低い。

一方、反応式(1)、および(2)+(3)の経路では、いずれも 1 mol のメタノールと 1 mol の H<sub>2</sub>O から 3 mol の H<sub>2</sub> が生じる。このことから、H<sub>2</sub> 収率と H<sub>2</sub>O の消費率は式(5)、(6)より求めることができる。

$$\text{H}_2 \text{ 収率 (\%)} = (\text{H}_2 \text{ 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 1/3 \times 100 \quad (5)$$

$$\text{H}_2\text{O 消費率 (\%)} = (\text{H}_2\text{O 消費モル数}) / (\text{H}_2\text{O 供給モル数}) \times 100 \quad (6)$$

(5)式から得られた H<sub>2</sub> 収率と反応温度の関係を図 2(B)に示す。この図において、200℃以上の温度領域の H<sub>2</sub> 収率は(IW)-Pd/ZnO の方が高い。この時、(6)式から H<sub>2</sub>O 消費率を求めると、図 2(C)に示すように、より多くの水が(IW)-Pd/ZnO 上で消費される。これらの結果は、200℃以上の温度領域において、反応(1)、あるいは(3)が(IW)-Pd/ZnO 上で起こり易いことを示す。

一方、100℃以下の領域を拡大すると、(BS)-Pd/ZnO では 80℃から水素が生成するのにに対し、(IW)-Pd/ZnO では 100℃まで水素は生成しない(図 2(B)挿入図参照)。また、この温度領域の水素生成量は(BS)-Pd/ZnO の方が多い。さらに、図 2(C)を見ると、いずれの試料においても 100℃以下で H<sub>2</sub>O はほとんど消費されない。これらの結果から、100℃以下では反応式(2)に示すメタノールの直接分解が起こると考えられ、この反応は (BS)-Pd/ZnO 上で起こり易いと推測される。

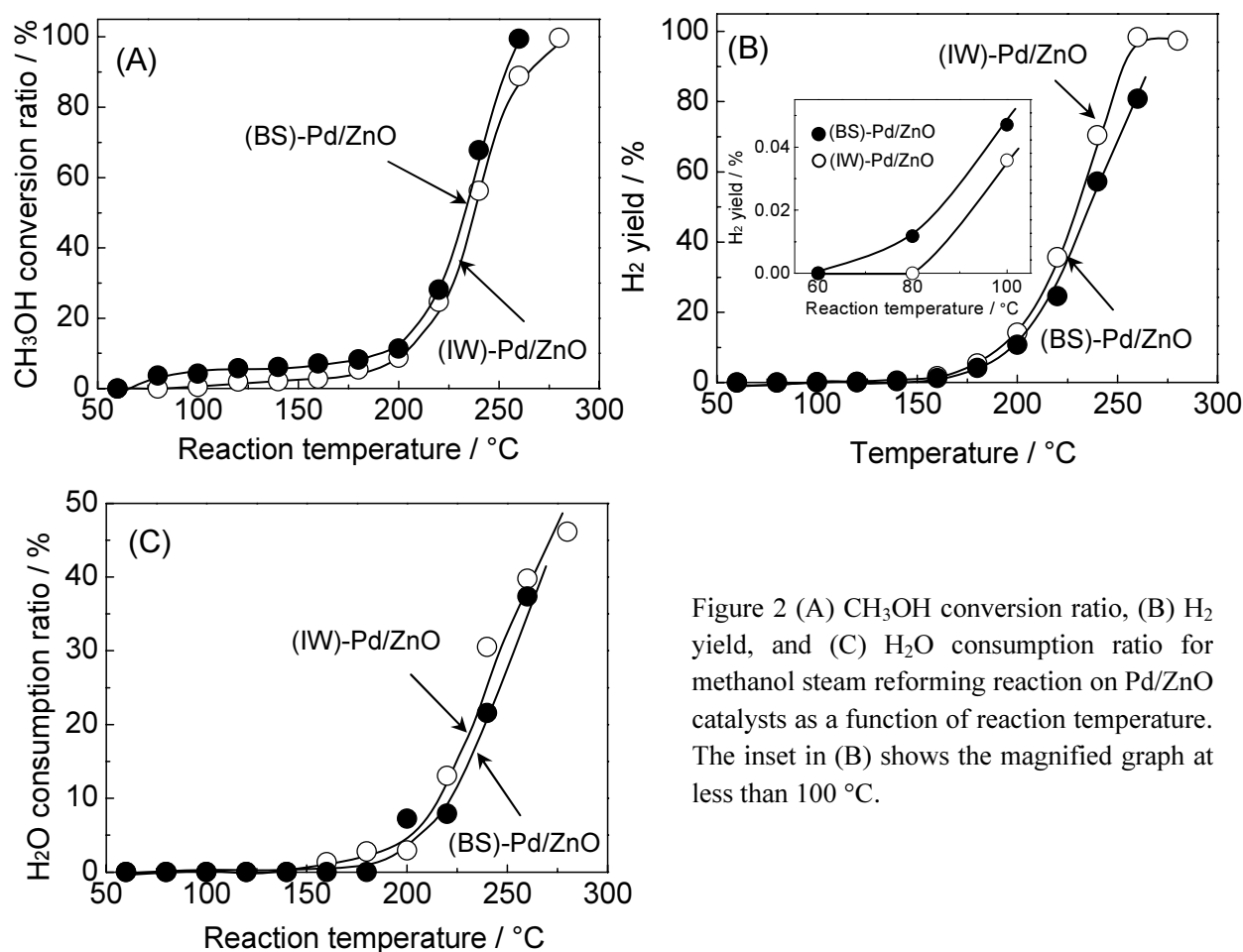


Figure 2 (A) CH<sub>3</sub>OH conversion ratio, (B) H<sub>2</sub> yield, and (C) H<sub>2</sub>O consumption ratio for methanol steam reforming reaction on Pd/ZnO catalysts as a function of reaction temperature. The inset in (B) shows the magnified graph at less than 100 °C.

CO、および CO<sub>2</sub> 生成率は、反応式(1)–(3)に基づき以下の式から求めた。

$$\text{CO 生成率 (\%)} = (\text{CO 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 生成率 (\%)} = (\text{CO}_2 \text{ 生成モル数}) / (\text{CH}_3\text{OH 供給モル数}) \times 100 \quad (8)$$

図 3(A)は(IW)-Pd/ZnO の CO、および CO<sub>2</sub> の生成率と反応温度の関係を示す。この図において、CO は 140°Cから生成し始める。この温度は図 2(B)に示す H<sub>2</sub> 生成開始温度に近く、(2)式のメタノールの直接分解が起こっていることを支持する。また、図 3(A)では、CO 生成率が 180°Cから低下するのに伴い、CO<sub>2</sub> が 160°Cから生成する。これらの結果から、180°C以上では(1)式、および(3)式が支配的に起こると考えられる。

(BS)-Pd/ZnO で得られた結果は図 3(B)に示すが、CO 生成率と温度の関係は図 3(A)に類似する。しかし、(BS)-Pd/ZnO で得られる CO 生成率は(IW)-Pd/ZnO より明らかに大きい。また、この図において、CO<sub>2</sub> 生成率は 200°Cまで増加しない。これらの結果から、200°Cより低い温度領域で生成する水素は主に(2)式のメタノールの直接分解に由来すると言え、(2)式が(BS)-Pd/ZnO 上で起こり易いという図 2 の結果に符合する。なお、200°C以上では、(IW)-Pd/ZnO と同様に、CO 生成率の減少に伴い CO<sub>2</sub> 生成率が増加する。この結果から、(BS)-Pd/ZnO において(1)、あるいは(3)式が支

配的に起こり始める温度は(IW)-Pd/ZnO より 20℃高いことがわかる。

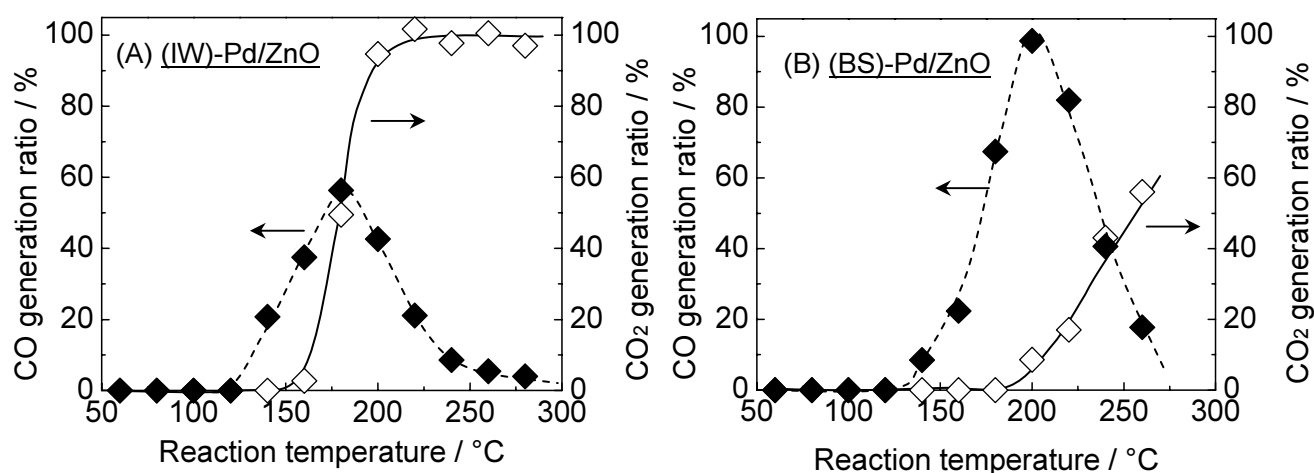


Figure 3 CO and CO<sub>2</sub> generation ratios for methanol steam reforming reaction on Pd/ZnO catalysts as a function of reaction temperature.

さらに、反応後の試料中の Pd 粒子の平均粒径を TEM 測定で見積もった（表 1）。その結果、(IW)-Pd/ZnO 試料は 280℃の反応後、平均粒径は大きく変化していなかった。これに対し、(BS)-Pd/ZnO に関しては、200℃で平均粒径の増加が認められたものの、それ以下の温度の平均粒径は反応前と同等であった。

Table 1 Relationship between methanol steam reforming temperatures and average sizes of Pd particles in Pd/ZnO catalysts.

Sample	Reaction temperature / °C	Average Pd particle size <sup>1)</sup> / nm
(IW)-Pd/ZnO	Before	3.8
	280	4.4
(BS)-Pd/ZnO	Before	2.4
	150	2.3
	200	3.2

1) These data were estimated by averaging the sizes of more than 100 randomly chosen particles from TEM images.

ここで、TEM 測定結果を基に、H<sub>2</sub> 生成挙動に及ぼす表面積の影響を検討した。Pd 金属ナノ粒子を球体と仮定すると、Pd 粒子の比表面積 ( $S$ : m<sup>2</sup>/g) は以下の式から求めることができる[13-15]。

$$S = 6000/\rho d \quad (9)$$

ここで、 $\rho$  は Pd の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $d$  は平均粒径 (nm) を表す。この式と TEM 測定から得られた Pd の平均粒径、および反応に使用した試料中の Pd 量から Pd の表面積を求め、図 2 の H<sub>2</sub> 収率のグラフを規格化した。しかし、両試料の結果は一致しなかった。これは、H<sub>2</sub> 生成挙動に対し、表



面積とは異なる要因が影響することを表す。先に述べたように、多角バレルスパッタリング法で担持された Pd ナノ粒子は微細で均一な粒径を有し、この粒径は 150℃の反応温度まで維持される。これらの結果から、Pd の微細な粒径が 150℃以下の H<sub>2</sub> 生成挙動に関与すると推測される。このことを明らかにするためには、さらなる検討が必要である。

#### 4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法で調製した Pd/ZnO 触媒のメタノール水蒸気改質特性を従来法で調製した試料と比較した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 調製試料の TEM 測定結果から、スパッタリングされた Pd は ZnO 担体上でナノ粒子を形成し、粒径は従来法試料より微細で均一であることがわかった。
- (2) 多角バレルスパッタリング法で調製した試料のメタノール水蒸気改質では H<sub>2</sub> が 80℃から生成し、100℃以下の H<sub>2</sub> 生成量は含浸法調製試料より多かった。また、100℃以下では H<sub>2</sub>O はほとんど消費されなかった。これらの結果から、低温領域で起こるメタノールの直接分解反応は多角バレルスパッタリング調製試料で起こり易いと考えられる。
- (3) CO、および CO<sub>2</sub> 生成率と温度の関係は、上記した低温領域でメタノールの直接分解反応が起こり易い多角バレルスパッタリング調製試料の特性と符合する。
- (4) 多角バレルスパッタリング調製試料において、Pd の微細な粒径は 150℃の反応温度まで維持された。

#### Reference

- (1) Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova and Y. Wang, *Catal. Today*, **77** (2002) 79.
- (2) T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki and K. Takehira, *Appl. Catal. A: Gen.*, **263** (2004) 249.
- (3) Y. Suwa, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige and K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.*, **267** (2004) 9.
- (4) S. Sá, H. Silva, L. Brandão, J.M. Sousa and A. Mendes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **99** (2010) 43.
- (5) T.-J. Huang and H.-M. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 6218.
- (6) T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Catal.*, **229** (2005) 176.
- (7) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe and Y. Honda, *J. Alloys Compd.*, **402** (2005) 227.
- (8) S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara and T. Abe, *Thin Solid Films* **513** (2006) 103.
- (9) H. Yamamoto, K. Hirakawa and T. Abe, *Mater. Lett.*, **62** (2008) 2118.
- (10) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 1479.
- (11) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 315.
- (12) K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 5874.
- (13) D. Chu and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1685.
- (14) Z.B. Wang, G.P. Yin and P.F. Shi, *J. Alloys Compd.*, **420** (2006) 126.

- (15) T. Vidaković, M. Christov and K. Sundmacher, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5606.